報 文

トリリノールの加熱による
共役酸とトランス酸の動向

栗 田 清*

Behavior of Conjugated Acids and
trans-Acids on Heat Treatment of Trilinolein.

Kiyoshi KURITA

I. ま え が き

天然に産する不飽和脂肪酸は一般にシス型であるが、加熱すればトランス化したり共役化したりすることが知られている。加熱により容易にトランス化する例としては、 α -エレオステアリン酸が β -エレオステアリン酸になる例がある。トリオレインは加熱しても容易にはトランス化しない¹⁾。Paschke ら²⁾ はリノール酸メチルを約 300°C に加熱重合させると共役化の速度はおそいが、できた共役酸がもとの非共役酸と重合して二量体となる反応は速いと述べている。また Jackson ら³⁾ はリノール酸メチルの熱重合ではシス-トランス非共役酸が最もできやすく、蓄積されてゆくと述べている。

油脂の精製工程においても脱臭のような加熱操作が行われるので、著者はトリリノールが加熱によりどのような変化を起すか、また微量含まれている共役酸がどのようなになってゆくかについて検討した。

II. 試料および実験方法

1. 試料 実験に用いたトリリノールはつぎのようにして作った。綿実原油をメタノリシスにより綿実油脂肪酸メチルエステルとし、このエステル 120 g を 1,800 cc のアセトンに溶解し、-20°C で一夜放置する。結晶をロ別し、ロ液 (1,650 cc) にアセトンを追加して 1,800 cc とし、-45°C で 6 hr 再結晶する。結晶をロ別し、ロ液 (1,600 cc) に再びアセトンを追加して 1,800 cc とし、-70°C で 6 hr 結晶する。結晶をロ別しアセトンを留去するとヨウ素価 159.0 のリノール酸メチルが収率 39% で得られる。これをケン化分解して脂肪酸となし、窒素気流中で 4 mmHg 下に減圧蒸留し少量の初留を除き 200~205°C の留分をとればリノール酸 (ヨウ素価 170.0) が得られる。不純物をオレイン酸のみとすればリノール

酸の純度は 88% となる。このリノール酸に対して 5% の粉末スズ¹⁾を触媒として使用し、リノール酸を当量のグリセリンと 180~185°C で 5 hr エステル化を行いトリグリセリドとする。反応後粉末スズをロ別し、ヘキサンに溶解、塩酸とよくかきまぜてのち中性となるまで水洗し、混在するスズを除き、無水硫酸ナトリウムで脱水後ヘキサンを留去すればトリリノール (酸価 5.4, ケン化価 191.4, ヨウ素価 162.6, 水酸基価 10.3) が得られる。以上の操作は減圧蒸留以外もできるだけ窒素気中で行い、リノール酸の酸化を防いだ。

2. 実験方法 トリリノール 6 g を 30 cc の試験管に取り所定の温度 (210, 240, 270, 300°C) で所定の時間だけ加熱した。所定温度に達するまでいずれも約 5 min を要した。加熱は空気中および窒素中で行い、窒素はピロガロール・水酸化カリウム液、ついで 320~350°C に焼いた銅金網を通して酸素を除去した。

加熱処理後の試料についてはケン化価、ヨウ素価、紫外線吸収スペクトル、赤外線吸収スペクトルを測定し、共役酸とトランス異性体を定量した。赤外線吸収スペクトルによるトランス異性体の定量法は既報¹⁾に準じて行った。

III. 実験結果および考察

加熱後のケン化価、ヨウ素価を表-1 に示す。

ケン化価は窒素中で加熱したものはほとんど変わらないが空気中で加熱したものはやや上昇する。ヨウ素価は窒素中で加熱したものは 300°C 加熱物がやや減少するがその他はほとんど変わらない。空気中で加熱したものは、温度が高いほど、加熱時間が長いほどヨウ素価の減少が大きい。それで窒素中で加熱すればトリリノールは 270°C 以下では短時間にはほとんど重合しないが空気中では 210°C でも酸化、重合がやや起っていることを示している。

加熱後の試料の紫外線吸収スペクトルを図-1~4 に示

* 日華油脂技術研究所 (福岡県若松市浜ノ町)
Nikka Fats & Oils Co. Ltd.

表-1 加熱後のケン化価, ヨウ素価

温度(℃)	加熱時間 (hr)	ケン化価		ヨウ素価	
		窒素中	空气中	窒素中	空气中
加熱前		191.4		162.6	
300	1	191.2	192.5	157.8	151.5
270	1	191.2	192.4	162.4	158.1
〃	2	191.8	192.9	161.0	155.3
240	2	191.8	192.8	162.5	159.1
〃	4	191.5	193.8	162.2	156.9
210	2	190.9	—	162.8	—
〃	4	191.5	194.6	162.8	158.6
〃	6	191.9	—	162.1	—

(1) 加熱前
(2) 窒素中,
1 hr
(3) 空气中,
1 hr

図-1 300°C に加熱後の紫外線吸収スペクトル

(1) 加熱前
(2) 窒素中,
1 hr
(3) " 2 hr
(4) 空气中,
1 hr
(5) " 2 hr

図-2 270°C に加熱後の紫外線吸収スペクトル

す。加熱前の試料にはすでに共役ジエンによる 232 mμ の吸収極大と共役トリエンによる 258, 268, 279 mμ の吸収極大が存在しており, 定量的結果共役ジエン 1.47%, 共役トリエン 0.34% を含有していた。図-1 は 300°C

(1) 加熱前
(2) 窒素中,
2 hr
(3) " 4 hr
(4) 空气中,
2 hr
(5) " 4 hr

図-3 240°C に加熱後の紫外線吸収スペクトル

(1) 加熱前
(2) 窒素中,
2 hr
(3) " 6 hr
(4) 空气中,
4 hr

図-4 210°C に加熱後の紫外線吸収スペクトル

に加熱後の紫外線吸収スペクトルを示すが, 1 hr 加熱後では空气中のものは共役トリエンによる吸収極大はほとんど消失し, 窒素中のものはまだ明らかに吸収極大が残っているがその吸収の強さは弱く共役トリエン定量的結果 0.029% に減少していた。これに反し共役ジエンの示す 232 mμ の吸収は増大し, 窒素中で 4.41%, 空气中で 7.43% とかなり共役ジエンが増加した。図-2 は 270°C で加熱したものの吸収スペクトルを示すが, 300°C で加熱したものと同一傾向を示す。しかし空气中で 2 hr 加熱したものの共役トリエンによる吸収極大はまだ明らかに残っており, 共役トリエンの定量的結果は窒素中 1 hr で 0.27%, 2 hr で 0.18%, 空气中 1 hr で 0.19%, 2 hr で 0.13% を示した。共役ジエンは時間の経過とともに増大し窒素中 1 hr で 1.84%, 2 hr で 2.96%, 空气中 1 hr で 3.79%, 2 hr で 4.66% となり, 空气中の方がやはり共役ジエンの生成量は多くなるが, その量は 300°C のときよりも少なかった。図-3, 4 はそれぞれ

240°C と 210°C に加熱後の吸収スペクトルを示すが、いずれも傾向は前述の場合と同じである。しかし共役ジエンの増加の割合は少なくなり共役トリエンの減少の割合も減ずる。すなわち 240°C で 4 hr 加熱したものは窒素中では共役ジエン 2.35%, 共役トリエン 0.28%, 空気中では共役ジエン 3.99%, 共役トリエン 0.19% となり 210°C で加熱した場合に共役トリエンはほとんど変わらず、共役ジエンが窒素中 6 hr で 1.85%, 空気中 4 hr で 2.00% とわずかに増加する程度であった。

加熱したときの色の変化は空気中で加熱したものは黄色に着色するが窒素中で加熱したものはほとんど着色しない。このために空気中で加熱したものの吸収スペクトルは 300 m μ 以上の吸収が強くなっている。

図-5 加熱後の赤外線吸収スペクトル

加熱後の試料の赤外線吸収スペクトルを 10~11 μ の範囲で測定した結果を図-5 に示す。加熱前の試料には 10.33 μ にわずかに吸収が認められるがこれはすでに微量のトランス型が存在しているためと考えられる。10.94 μ の吸収は *isolated-cis* によるものである。300°C で 1 hr 加熱したものは窒素中でも空気中でも 10.33 μ の吸収が増大し、*isolated-trans* がかなりの量生成したことを示している。また 10.12 μ にも吸収が現われるがこれは共役トランス-トランスによるものである。共役シス-トランスは 10.18 μ と 10.56 μ に吸収を示すがここでは 10.56 μ に吸収が全くないのでトリリノールの加熱により生ずる共役結合はトランス-トランスであるということになる。この共役トランス-トランスと *isolated-trans* の吸収の強さは空気中で加熱したときおよび温度が高いときの方が強い。

isolated-trans 型の定量は既報¹⁾に準じ K_{cis} には試料トリリノールの比吸収係数 (0.101) を用い加熱前にはトランス型は存在しないと仮定した。生成するトランス型はリノール酸鎖中にトランス結合が 1 個あるものとし、この *isolated-cis-trans* 型の比吸収係数はトリエ

ライジンの比吸収係数 (0.500) を用いた。Jackson ら³⁾ はシス-トランスリノール酸メチルとエライジン酸メチルのトランス結合による 10.33 μ の吸収はほとんど同じであり、リノール酸メチルの熱重合ではシス-トランスリノール酸が蓄積されてゆくと述べているので大きな誤差はないと思われる。また 10.12 μ の共役トランス-トランス結合の吸収が 10.33 μ の吸収にある程度の影響を及ぼすことも考えられるがこれは無視した。定量の結果を表-2 に示す。

表-2 トリリノールを加熱後の *isolated-trans* 型量

温度 (°C)	加熱時間 (hr)	窒素中	空気中
300	1	16.3	18.5
270	1	2.9	4.9
"	2	5.8	7.8
240	2	0.6	2.2
"	4	2.5	4.5
210	2	0.4	—
"	4	0.4	3.1
"	6	1.6	—

の生成量と比較すれば *isolated-trans* 結合の生成量の方が多い。

総 括

トリリノール (リノール酸純度 88%) を 210, 240, 270, 300°C で加熱したところ、つぎのことがわかった。

1) トリリノールは加熱によりリノール酸の二重結合に *isolated-trans* 型と共役トランス-トランス型が生じ、温度が高いほど、加熱時間が長いほど、また空気中の方が窒素中よりもこれらの生成量が多かった。

2) *isolated-trans* 型の生成量は共役トランス-トランス型よりも多く、300°C 窒素中で 1 hr 加熱したときは *isolated-trans* 型 16%, 共役トランス-トランス型 4.4% を生じた。

3) 少量存在する共役トリエンは温度が高いほど、加熱時間が長いほど、また空気中の方が窒素中よりも減少量が多かったが、210°C ではほとんど減少しなかった。

本発表を許可された会社当局、御懇篤な御指導を賜わった九州大学工学部秋吉三郎教授、田中武英教授、赤外線吸収分析に御助力賜わった長浜助手に深謝する。

(昭和 32 年 12 月 9 日受理)

文 献

- 1) 栗田, 工化, **60**, 88 (1957)
- 2) R.F. Paschke, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 278 (1949)
- 3) J.E. Jackson *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 229 (1952)